

**NOVEL SYNTHETIC HOMO AND HETEROPOLYSACCHARIDE AND  
MANUFACTURE**

**Patent number:** JP60181102  
**Publication date:** 1985-09-14  
**Inventor:** JIYON ZUISHION TSUAI; MAATEIN EMU TESURAA  
**Applicant:** NAT STARCH CHEM CORP  
**Classification:**  
**- International:** C08B11/04; C08B31/08; C08B37/14; C08B11/00;  
C08B31/00; C08B37/00; (IPC1-7): C08B37/00  
**- european:** C08B11/04; C08B31/08; C08B37/14D  
**Application number:** JP19850019375 19850205  
**Priority number(s):** US19840577463 19840206

**Also published as:**

EP0153501 (A)  
EP0153501 (A)  
EP0153501 (B)

**Report a data error he**

Abstract not available for JP60181102

Abstract of corresponding document: **EP0153501**

Mono- and polysaccharides comprising one to about 20 saccharide units which also contain a reducing carbon atom are reacted with 3-halo-1,2-propandiol in the presence of a cationic exchange resin to form 3-halo-2-hydroxypropyl glycosides or glycidyl glycosides. These glycosides react with natural polysaccharides such as starch and plant gums to form novel synthetic homo- and heteropolysaccharide with pendant saccharide side chains.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-181102

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月14日

C 08 B 37/00

7133-4C

審査請求 有 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 新規な合成のホモ及びヘテロポリサツカライド及びその製造法

⑯ 特 願 昭60-19375

⑰ 出 願 昭60(1985)2月5日

優先権主張 ⑱ 1984年2月6日 ⑲ 米国(US) ⑳ 577463

㉑ 発 明 者 ジョン・ズイシオン・ ツアイ アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、ベル・ミード、ロース・ブルック・ロード、94

㉒ 発 明 者 マーティン・エム・ テスラー アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、エヂソン、ダーウイン・ブルバード、507

㉓ 出 願 人 ナショナル・スター チ・アンド・ケミカル・コーポレーション アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、ブリッジウォーター、ファインダー・アベニュー、10

㉔ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

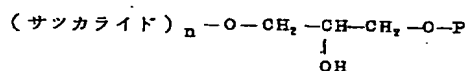
## 明 細 書

## 1 発明の名称

新規な合成のホモ及びヘテロポリサツカライド及びその製造法

## 2 特許請求の範囲

## 1 一般式



(ここでP-Oは澱粉、ガム及びセルロースから成る群から選ばれたポリサツカライド分子を示し、(サツカライド)<sub>n</sub>-O-はモノ又はポリサツカライドを示し、ここでOは(サツカライド)<sub>n</sub>の末端サツカライド環中のグリコシド炭素原子に結合しており、nは1~20である)を持つホモ又はヘテロポリサツカライドエーテル誘導体。

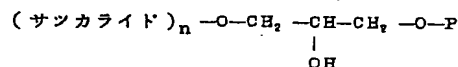
2 (サツカライド)<sub>n</sub>のサツカライド単位がグルコース、キシロース、マルトース及びフルクトースより成る群から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の誘導体。

3 サツカライド単位がグルコースであり、nが1~1.0である特許請求の範囲第2項記載の誘導体。

4 P-Oが澱粉分子又はガム分子を示す特許請求の範囲第3項記載の誘導体。

5 ガムがグアーガム又はいれごまめガムである特許請求の範囲第4項記載の誘導体。

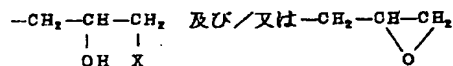
## 6 一般式



(ここでP-Oは澱粉、ガム及びセルロースから成る群から選ばれたポリサツカライド分子を示し、(サツカライド)<sub>n</sub>-O-はモノ又はポリサツカライドを示し、ここでOは(サツカライド)<sub>n</sub>の末端サツカライド環中のグリコシド炭素原子に結合しており、nは1~20である)を持つホモ又はヘテロポリサツカライドエーテル誘導体を作る方法において、

(a) 澱粉、ガム及びセルロースから成る群から選ばれたポリサツカライドベースを、乾

換したポリサツカライドベースに対して  
0.1 ~ 100 重量%の、一般式(サツカラ  
イド)<sub>n</sub>-O-R (ここでRは



であり、Xは塩素又は臭素である)を持つ  
グリコシド反応剤と反応させること、及び  
(b) 得たエーテル誘導体を分離すること  
の各段階を包含する方法。

7. ポリサツカライドベースが澱粉ベースであ  
り、反応が水性媒体中で11 ~ 13のpHで  
20 ~ 95℃の温度で0.5 ~ 20時間行われ  
る特許請求の範囲第6項記載の方法。
8. ポリサツカライドベースがガムベースであ  
り、反応が水混和性溶剤、及び乾燥ガムに対  
して0.05 ~ 20%過剰アルカリを含む水性  
媒体中で15 ~ 100℃で0.5 ~ 20時間行  
われる特許請求の範囲第6項記載の方法。
9. グリコシド反応剤は、モノサツカライド、  
又は還元性炭素原子を含みかつ約20個まで

のサツカライド単位を持つポリサツカライド  
をカチオン交換樹脂の存在下で過剰の3-ハ  
ロ-1,2-プロパンジオールと反応させるこ  
とにより作られたものである特許請求の範囲  
第6項記載の方法。

10. 3-ハロ-1,2-プロパンジオールが3-  
クロル-又は3-ブロム-1,2-プロパンジ  
オールであり、カチオン交換樹脂がスルホン  
化架橋ポリスチレンである特許請求の範囲第  
9項記載の方法。

#### 5 発明の詳細な説明

本発明は、新規な合成のホモ及びヘテロポリ  
サツカライド(多糖類)及びその製造法に関す  
る。

天然に生じた多くのヘテロポリサツカライド  
がある。カラジナン、キサンタン、アラビア  
ガム及びグアーガムなどのヘテロポリサツカ  
ライドはそれぞれ、そのポリマー構成に影響され  
る独特のレオロジー的増粘及び溶液安定化特性  
を示す。

サツカライド又はオリゴサツカライド単位側  
鎖を持つ種々の多糖類が作られている。たと  
えばH. Roberts, "Starch: Chemistry and Tech-  
nology", Vol. II, Academic Press, New York  
(1967), 332ページは、フェニルピラノシ  
ドからのアルカリ触媒されるトランスグリコシ  
ド化又はポリ-0-アシルグリコシルプロマイ  
ドによるアミロースへのトリチル基の、過塩素  
酸銀触媒される置換などの方法により、アミロ  
ースがアミロース、D-グルコース、マルト  
ース、又はセロビオースならびに3又は4以上の  
D-グルコース単位を含むより長い鎖により置  
換されることを教示する。

アミロペクチン分子中にD-ガラクトース単  
位を導入するための酸触媒されるトランスグリ  
コシド化もまた記載されている。

グリコシド(配糖体)製造の公知法は、還元  
性末端基のヒドロキシル(これはハロゲン化又  
はオルトエステルせられる)の他の総てのサツ  
カライドのヒドロキシル基を選択的に保護し

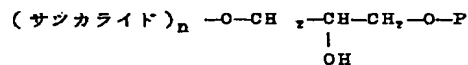
(即ちアセチル化により)、グリコシドを作り、  
そして次に保護基を除去するためのものである。  
この方法はモノ及びジサツカライドグリコシド  
において用いられるが、より大きなポリサツカ  
ライドのヒドロキシル基の選択的保護は、グリ  
コシド合成の第一段階としてたとえ不可能でな  
いとしても非実際的である。

グリコシドはまた、モノ又はポリサツカラ  
イドを強酸触媒の存在下で高められた温度でアル  
コールと反応させることにより、総てのサツカ  
ライドヒドロキシル基を保護することなく作ら  
れた。米国特許第3,931,148号(1976  
年1月6日、W. Langdon)明細書は、モノサツ  
カライド及びモノサツカライドに加水分解しう  
るポリサツカライド(澱粉及びセルロースを含  
む)を3-クロル-1,2-プロパンジオールと、  
反応物に対して約0.01 ~ 2.0重量%の酸触媒  
のもとで反応させることにより3-クロル-2  
-ヒドロキシプロピルモノ及びポリサツカラ  
イドグリコシドを作ること記載する。続く実施

例でより詳しく記述されるこの手順は著しく加水分解された生成物を作り、これはたぶん高い反応温度で酸により引き起こされた炭化のため暗色である。

モノサツカライドグリコシドの製造において触媒として、カチオン交換樹脂が用いられた。たとえば、G. Bollenback, "Glycosidation", Methods in Carbohydrate Chemistry, Academic Press, Inc., New York, Vol. II, 1963, 326 ~ 327 ページは、カチオン交換樹脂の存在下で還流下に無水 D-グルコースをメタノールと反応させ、そしてグリコシドを回収することによりメチル-D-グルコピラノシドを作ることとを記載する。Bollenback は、スルホン化架橋ポリスチレン、スルホン化フェノール類、スルホン化炭のような樹脂がこの縮合反応において触媒として成功裡に用いられることを報告する。それらは次に、逡巡により除かれ、後に再使用できる。

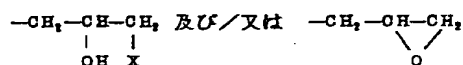
本発明は、一般式



(ここで P-O は澱粉、ガム及びセルロースから成る群から選ばれたポリサツカライド分子を示し、(サツカライド)<sub>n</sub>-O- はモノ又はポリサツカライドを示し、ここで O は (サツカライド)<sub>n</sub> の末端サツカライド環中のグリコシド炭素原子に結合しており、n は 1 ~ 20 である) を持つホモ又はヘテロポリサツカライドエーテルを提供する。

本発明はまた、上述のホモ又はヘテロポリサツカライドエーテル誘導体を作る方法を提供する。それは

(a) 澱粉、ガム及びセルロースから成る群から選ばれたポリサツカライドベースを、乾燥したポリサツカライドベースに対して 0.1 ~ 100 重量%の、一般式 (サツカライド)<sub>n</sub>-O-R (ここで R は



であり、ここで X は塩素又は臭素である) を持つグリコシド反応剤と反応させること、及び

(b) 得たエーテル誘導体を分離することの各段階を包含する。ポリサツカライドベースが澱粉であるとき、反応は典型的には 11 ~ 13 の pH で、好ましくは 24 ~ 45 °C の温度で 6 ~ 16 時間行われる。ポリサツカライドベースがガムである場合、反応は典型的には、水混和性溶媒及び乾燥ガムに対して 0.05 ~ 20% 過剰アルカリを含む水性媒体中で 15 ~ 100 °C で 0.5 ~ 20 時間行われる。

本発明は更に、上述のグリコシド反応剤すなわち 3-ハロ-2-ヒドロキシプロピルグリコシドを作る方法を提供する。それは、モノサツカライド、又は還元性炭素原子を含みかつ約 20 個までのサツカライド単位を持つポリサツカライドを、カチオン交換樹脂の存在下で過剰の 3-ハロ-1,2-プロパンジオールと反応させることを包含する。

カチオン交換樹脂を用いることにより、モノ及びポリサツカライドグリコシドを温和な温度で炭化することなく(得た生成物が淡色であることにより示される)作ることができる。加えて、触媒が逡巡により容易に除去できるので、酸触媒される系におけるように中和段階が必要とされない。更に、ポリサツカライドのグリコシドを、僅か最小の減成が起るのみで作ることができる。

グリコシドは、還元性炭素原子を含むモノ及びポリサツカライドから作ることができる。末端サツカライド環に存在するこの炭素原子はアルコールと反応して、用いられるモノ又はポリサツカライドに依存してアセタール又はケタール結合により結合されるグリコシド生成物を形成することができる。

グリコシド反応剤の製造で用いられるモノサツカライドとしては、グルコース、フルクトース、ソルボース、マンノース、ガラクトース、タロース、アロース、アルトロース、グロース、ア

イドース(idose)、アラビノース、キシロース、リキソース、リボース及び他の類似のモノサツカライドが挙げられる。

グリコシドの製造で用いるポリサツカライドとしては、マルトース、ゲンチオビオース、ラクトース、オロビオース、5以上のデキストロース当量(DE)を持つ澱粉のマルトデキストリン及び約20個以下のサツカライド単位より成る類似の他のポリサツカライドが挙げられる。

#### A グリコシドの製造

本プロセスは、カチオン交換樹脂の存在下でモノ又はポリサツカライドを過剰の3-ハロ-1,2-プロパンジオールと反応させることを含む。反応は、攪拌下に約55~80℃、好ましくは60~65℃で、約3~20時間、好ましくは6~8時間かけて行われる。好ましい低い温度及び短い反応時間を用いることにより、オリゴサツカライド形成及びポリサツカライド減成の量が低減されることが発見

された。反応完了後に、カチオン交換樹脂を除くために、混合物を濾過する。次に3-ハロ-2-ヒドロキシプロピルグリコシドを得るために過剰のジオールを多数の方法たとえば減圧蒸留又は有機溶剤での洗浄により除くことができる。モノサツカライドグリコシド反応剤を作る場合、ジオールは減圧蒸留で、好ましくは約80℃の温度、2 mmHgの圧力でグリコシドから除去できる。蒸留後にグリコシドは所望により、アセトンのような有機溶剤で洗うことができる。ポリサツカライドで作られたグリコシドは減圧蒸留で回収できるが、しかし約60℃より高い蒸留温度はいく分の減成を起こすかも知れない。これらグリコシドは好ましくは、グリコシド/ジオール混合物を有機溶剤に懸濁し、過剰のジオール及び他の成分を除去するために多数回濾過することにより回収される。

本発明で有用なグリシジルグリコシドは、3-ハロ-2-ヒドロキシプロピルグリコシ

ドをアルカリ金属水酸化物と反応させてエポキシド基を形成することにより作ることができる。典型的にはグリコシドは、冷却しながらアルカリ性水溶液と混合される。混合物を酸で中和し、次に形成した金属塩を沈殿させるためにアルコールに溶解する。濾過後に、アルコール及び水を減圧蒸留により除くことによつてグリシジルグリコシドを回収できる。

用いるハロゲン化プロパンジオールとしては、3-クロル-1,2-プロパンジオール及び3-ブロム-1,2-プロパンジオールが挙げられる。クロル誘導体の使用が、その市販入手容易及びコストの故に好ましい。用いられる特定のサツカライド及びハロゲン化プロパンジオール中へのその溶解度が、必要な反応剤の最少量を決めるであろう。1:1.4のような小さなサツカライド対ジオール比が用いられてきたが、好ましい比は少なくとも1:3~1:6、最も好ましくは1:5である。上述したように、モノサツカライド、及

び還元性炭素原子を含む約20個までのサツカライド単位のポリサツカライドを本発明で用いる。サツカライド単位の数が増すと共にポリサツカライドはより低反応性となり、かなりの減成を起す好ましくなく高い温度を用いずに3-ハロ-1,2-プロパンジオールに溶解するのがより困難となる。

グリコシド製造において任意のカチオン交換樹脂を用いる。適当な交換樹脂としては、スルホン化架橋ポリスチレンたとえば市販入手できるAmberlite IR-120(商標、Rohm and Haas社)、Dowex 50(商標、Dow Chemical社)及びPermutit Q(商標、Permutit社);スルホン化フェノール類たとえばDoulite C-3(商標、Diamond Shamrock社);及びスルホン化炭たとえばZeo Carb H(商標、Permutit社)が挙げられる。好ましいカチオン交換樹脂はDowex 50である。ここで有用な樹脂の量は、サツカライド2~8重量部当り約1部の樹脂、好ましくはサツ



アルカリ触媒されるポリサツカライドエーテル化反応においてグリコシド反応剤が別の反応剤分子と反応する可能性があることが理解されなければならない。そのような反応は、澱粉又は他のポリサツカライド分子と反応しうる未反応グリコシル基をまた含むサツカライド含有分子を与える。

澱粉反応は、たとえば水性反応媒体、有機溶媒媒体を用いる多くの公知のやり方、又は湿った澱粉ケーキをグリコシド反応剤で含浸し次に乾熱にさらす乾熱反応法などにより実施できる。

好ましい方法においては、反応は澱粉ベースの水性スラリー又は水性分散物を用いて水性媒体中で実施される。グリコシド反応剤は、固体として又は水性溶液として反応混合物に加えることができる。溶液の好ましい濃度は、反応剤重量に基づいて20~50重量%である。別のやり方ではグリコシド反応剤溶液は、その澱粉ベースへの添加前に望むアルカリ性の

pHにされる。これは十分なアルカリの添加により行われる。別の方法では、乾いた澱粉をグリコシド反応剤のアルカリ性溶液に加えることができる。

ここで澱粉との反応に用いられるグリコシド反応剤の量は、用いられる澱粉ベース、用いられるグリコシド反応剤、最終生成物において望まれる置換度及び、ある程度、用いられる反応条件、などのような因子に依存して、乾燥澱粉重量に基づき約0.1~100重量%で変るであろう。

澱粉反応は、アルカリ条件下で、1.1~1.3のpH、好ましくは1.4~2.4で行われる。アルカリは、グリコシド反応剤の添加先に又は後に、澱粉スラリー又は分散物に加えることができる。pHは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどの添加により簡便に制御される。好ましい塩基は水酸化ナトリウムである。

顆粒澱粉との反応を行う場合、反応を乾燥澱粉に対して約10~40重量%の量の塩酸たとえば硫酸ナトリウムの存在下で行うことができるときに望ましいものでありうる。硫酸ナトリウムの存在は、澱粉の膨潤を抑制するように働き、より迅速にやすすい生成物を与える。硫酸ナトリウムは、水酸化カルシウム反応においては用いられない。

反応混合物は、望ましい反応条件下で撹拌される。反応時間は、用いられるグリコシド反応剤の量、温度、pH、反応の規模及び望む置換度のような因子に依存して0.5~20時間で変わりうる。一般に、反応時間の好ましい範囲は6~16時間である。

反応は、20~95℃、好ましくは<sup>くば</sup>25~45℃の温度で行われる。水性媒体中での顆粒澱粉において約60℃より上の温度の使用は、顆粒膨潤及び迅速困難又は澱粉糊化を結果することが当業者には理解されよう。より高い反応温度が望まれる例では、膨潤を除くために水混和性

溶剤を含む水性溶液を用いることができる。

反応完了後に反応混合物のpHを、任意の市販の酸たとえば塩酸、硫酸、酢酸などにより3~7の値に調節する。そのような酸は希水溶液として簡便に添加できる。

この新規な誘導体の回収は容易に行うことができ、用いられる特定の方法は澱粉ベースの形に依存する。すなわち、顆粒澱粉は、迅速により回収され、場合により残留塩を除くために水で洗われ、そして乾燥される。顆粒澱粉生成物はまた、非顆粒生成物(すなわち糊化した)を形成するためにドラム乾燥、スプレー乾燥、又は糊化とアルコール沈澱による単離、又は凍結乾燥することができる。澱粉生成物が非顆粒であれば、それは残留する塩を除くために透析により精製し、アルコール沈澱、凍結乾燥又はスプレー乾燥により単離できる。

糊化後の水溶液中の本発明の新規誘導体の観察は、本発明のグリコシド反応剤は澱粉生成物を安定化し、しかし禁止しないことを示す。

この大いに望ましい特性は、本発明の誘導体をたとえば種々のサイジング、コーティング、増粘及び接着剤分野で使用することを可能にする。

水性溶液中での澱粉顆粒の糊化温度は、特定の澱粉のタイプによる変る。澱粉の糊化温度に達すると、顆粒は分子間水素結合が弱くなり崩壊するので膨潤しはじめる。

澱粉顆粒が膨潤し続けると、対応して透明性、溶解性及び粘度の増加が見られる。

顆粒の澱粉分子への種々の置換基の導入は、顆粒を互いに保持する会合結果を妨害する。そのようにして、従来における無水酢酸及びプロピレンオキサイド、及び本発明のグリコシドのような一官能性反応剤による澱粉の誘導体化は、澱粉の糊化温度を低下させる。非誘導体化澱粉ベースに比べる加工澱粉の糊化温度は、澱粉生成物の誘導体化度の定性的尺度である。種々の温度で澱粉懸濁物の粘度を測るのに用いられる装置であるブラベンダービスコーアミログラフはまた、糊化温度を決定するにも有用である。

製した又は精製しない挽いた胚乳の形で（米国特許第2,891,050号、1959年6月16日、G.W. Elverum, 及び第3,455,899号、1969年7月15日、J.L. Keen 参照）用いることができる。

最も好ましいガムは、市販入手容易の故にグアーガム及びいなごまめガムである。グアーガムは主に、直鎖マンナンであり、そこでマンノース単位は1,4- $\alpha$ -グリコシド結合で結合され、ガラクトース分枝が別のマンノース単位上の1,6結合により起る（ガラクトース対マンノース比=1:2）。もし望むなら、グアーガムは、米国特許第4,031,306号（1977年6月21日、R.N. DeMartino）明細書に従い精製でき、その場合残留窒素含量は約0.7%から0.1%未満に減少するであろう。いなごまめカムはグアーガムと類似の構造を持ち、ガラクトース対マンノース比は1:4であり、しかし分枝は規則正しく間隔を置かれていない。

ガム分子は、特定のガム、用いられる反応剤

そのような測定の方法を以下で述べる。

#### C 新規なガムエーテルの調製

植物源から導かれた任意の天然ガムを本発明で用いる。酸、熱、剪断、及び/又は酵素の加水分解作用から得られたガム減成生成物；酸化ガム、誘導体化ガムたとえばエステル又はエーテル；他の典型的な炭水化物誘導体もここで用いるのに適している。ポリガラクトマンナンガムの使用が好ましい。これらガムは、長鎖のマンノース単位及びガラクトース単位の単一単位側鎖から主に成るヘテロポリサッカライドである。それらは一般に、植物 Leguminosae（マメ科）の或る種々たとえばグアー、いなごまめ、honey locust（さいちかの類）、火炎樹（blame tree）の種子の胚乳中に見い出される。それらは、胚乳スプリットすなわち強く、もろくない胚乳部分の形で（米国特許第3,132,681号、1964年5月12日、J.L. Keen, <sup>2</sup>/<sub>2</sub> スプリットを分離する方法参照）、又は好ましくは精

の量、及び反応条件のような因子に依存して種々の反応性で反応剤と反応しうる、平均三つの利用しうるヒドロキシル基を各々持つ多くの無水糖単位を含むポリサッカライドであることを当業者は理解するであろう。

本発明の方法において反応は、固体のポリガラクトマンナンガムと接触する水混和性溶剤及び水溶性反応剤の水性溶液から成る二相反応系中で行われる。水含量は、選んだ水混和性溶剤に依存して10~60重量%でありうる。もしあまりに多くの水が反応系中に存在すると、ガムは膨潤し又は溶解し、それによりガム誘導体の回収及び精製を複雑にする。

水混和性溶剤は、攪拌及びポンプ移送できるガム懸濁物の調製のために十分な量で加えられる。水混和性溶剤対ガムの重量比は、1:1~10:1、好ましくは1.5:1~5:1で変わることができる。

本発明で用いられる適当な水混和性溶剤としては、アルカノール、グリコール、環状及び非



環状アルカリエーテル、アルカノン、ジアルキルホルムアミド及びこれらの混合物が挙げられる。典型的な溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、第二ペンタノール、エチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、及びジメチルホルムアミドである。

ゴムとの反応で用いられるグリコシド反応剤の量は、用いるゴム、用いる反応剤、最終生成物で置換される置換度、及びある程度用いる反応条件のような因子に依存して、乾燥ゴム重量に対して約0.1～100重量%であろう。

グリコシド反応剤は、固体として又は水性溶液として反応混合物に加えることができる。溶液の好ましい濃度は、反応剤の重量に対して20～50重量%である。別の方法ではグリコシド反応剤溶液を、ゴムへの添加前に望むアルカリ性のpHとなす。これは十分なアルカリの添加により達成される。更に別の方法では、乾いたゴムを、水及び水混和性溶剤を含むグリコシ

ド反応剤のアルカリ性溶液に加えることができる。

ゴム反応は、アルカリ性条件下で行われる。アルカリは、反応剤の添加前又は後にゴム懸濁物に加えることができる。典型的なアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどが挙げられる。好ましいアルカリは水酸化ナトリウムである。アルカリのある物は反応物として働く、すなわちゴムが反応剤と反応したとき形成される塩酸を中和し、アルカリのある物は触媒として働く。従つて過剰のアルカリが、反応を触媒するために必要とされる。触媒として働く過剰のアルカリは、ゴムの重量に対して約0.05～20重量%の量で変りうる。この過剰アルカリは、ゴムエーテル化反応の間に消費されない。

反応は、15～100℃、好ましくは20～60℃の温度で行われる。反応混合物は、望ましい反応条件下で撹拌される。反応時間は、用

いられるグリコシド反応剤の量、安定性及び反応性、温度、pH、反応の規模、及び望む置換度のような因子に依存して0.5～20時間で変りうる。一般に、好ましい反応時間の範囲は3～16時間である。

反応終了後に、過剰アルカリを酸た例えば塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸などで中和することが好ましい。

エステル化反応の終了後に、新規なゴムエーテル誘導体は、遠心分離又は戸過により反応混合物から分離される。そのように回収された固体誘導体は好ましくは更に処理され、水混和性溶剤の水性溶液で洗うことにより精製され、次に同じ溶剤のより水に富む形の溶液で洗われる。

以下の実施例で、特記なき限り総ての部及びパーセントは重量に基づき、総ての温度はセ氏である。澱粉誘導体の糊化温度は、下記の手順で決定された。

糊化温度測定

70.4gの澱粉（乾燥澱粉重量について）、及

び400.0gの供給物全重量が得られるような量の蒸留水から成るスラリーをブラベンダービスコアミログラフに入れる。スラリーを30℃に加熱し、次に1分間当り1.5℃の速度でゆっくり加熱する。糊化温度は、スラリーが100ブラベンダー単位の粘度に達した時の温度として記録される。

#### 実施例1

本実施例は、3-クロル-2-ヒドロキシプロピルグルコグリコシドの調製を例示する。

凝縮器、機械的撹拌装置及び加熱手段を備えた0.5ℓ丸底フラスコに、80g（0.44モル）のデキストロース、237g（2.15モル）の3-クロル-1,2-プロパンジオール、及び20gのH+型のDowex 50W-X8 カチオン交換樹脂（1.9 meq/ml）を加えた。混合物を60℃に加熱し、この温度で16時間撹拌した。反応混合物を冷却し、次に樹脂を除くためにガーゼ布で戸過した。

反応混合物は明澄で淡黄色であつた。未反応ジ

オールを、80℃、2mmHgでの減圧蒸留により除去した。吸湿性の固体生成物をアセトン中にスラリー化し、残った不純物を除去するために三回濾過し、次に減圧デシケーター中で乾燥した。軽いページュ色のグリコシドが80%収率（理論値に対して）で回収された。 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトラル分析は、92及び96 ppmでの還元性炭素原子へミアセタールシグナルの不存在を示した。アセタール結合に対応する100.2及び104.3 ppmでグリコシド炭素を示すシグナルが記録された。有機塩素分析は、グリコシドの分子量272.54に対して予期される値13.02%の代りに11.5%有機塩素を示した。これは、少程度のオリゴサッカライド形成が起き、グルコグリコシドならびに少量のオリゴサッカライドグリコシドの両者を含む生成物をもたらした事を示す。

#### 実施例2（比較例）

この実施例は、実施例1でのカチオン交換樹脂の代りに強酸触媒を用いることによる3-ク

ロール-2-ヒドロキシプロピルグルコグリコシドの調製を例示する。

米国特許第3,931,148号（先に引用した）に記載されるこれらと同様の手順を用いた。凝縮器、機械的攪拌装置及び加熱手段を備えられた1ℓ丸底フラスコに、90g（0.5モル）のデキストロース、55.3g（0.5モル）の3-クロール-1,2-プロパンジオール及び0.5gの濃硫酸を加えた。

攪拌下に混合物を94～102℃に加熱し（大気圧下）、この温度で10分間保った。スラリーは明澄になり、アンバー色であつた。30分間かけて、フラスコの内容物から、約110℃の温度及び3mmHgの圧力での減圧蒸留により水及び未反応ジオールをストリップした。室温に冷却したら、暗褐色の生成物が固化した。 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトラル分析は、92.2及び96.8での二つのピークを示し、約25%の未反応グルコースの存在を示す。

#### 実施例3

この実施例は、3-クロール-2-ヒドロキシプロピルグルコグリコシドからのグリシジルグルコグリコシドの調製を例示する。

実施例1のグリコシドの合計32gを、マグネチックスターラーを備える250ℓ丸底フラスコ中で30ℓの水に溶解した。フラスコ及び内容物を氷水浴中で冷却した。冷却しながら、20ℓの水の中の水酸化カリウム3.70gの溶液をグリコシド溶液に約1時間かけてゆつくり加えた。混合物が室温にあたたまるのを許し、12のpHが記録された。

1Mの塩酸で混合物を中和し、冷蔵庫で一晩貯蔵した。僅か塩基性の混合物を再中和し、次にグリコシドを安定化するために250ℓのメタノールに溶解して作られた塩化カリウム塩を沈澱した。濾過後にメタノール及び水を減圧蒸留で除去してグリシジルグルコシドを残した。エポキシド官能性の存在は、“Organic Analysis”, Vol.1, J. Mitchell Jr. 編 (Interscience Publishing Inc. New York, 1953)、ページ

132～134に記載される水性塩化マグネシウム塩化水素化により確認された。

#### 実施例4

この実施例は、キシロースの3-クロール-2-ヒドロキシプロピルグリコシドの調製を例示する。

実施例1に記載した反応及び回収手順に従い、40g（0.27モル）のD-キシロース（ペントース）を90ℓ（1.05モル）の3-クロール-1,2-プロパンジオールと、10gのDowex 50W-X8樹脂（H<sup>+</sup>形）の存在下で合計6時間反応させた。

$^{13}\text{C}$  NMRスペクトラル分析は、アセタール結合に対応する99.5及び104.2 ppmでグリコシド炭素を示した。純キシロースの還元性炭素に対応する91.9又は96.3でのシグナルは存在せず、これは生成物中に遊離キシロースが残っていないことを示す。クロールメチル炭素シグナル（46.8 ppm）及びグリコシド炭素シグナルの積分は、生成物の約50%がオリゴサッカ

イドグリコシドとして存在することを示した。

### 实施例 5

この実施例は、10のDBを持つと云われる、  
10のグルコース単位を含むマルトデキストリンの3-クロル-2-ヒドロキシプロピルグリ  
コシドの調製を示す。

実施例 1 の手順を繰返すが、但し、反応時間は 6 時間に減らし、減圧蒸留段階は省略された。マルトデキストリングリコシドが 84% の収率（理論値に対し）で回収された。グリコシド生成物の  $C^{13}$  NMR スペクトルは、マルトデキストリンの環元性炭素原子のヘミアセタール形に対応する信号を示さなかつた。マルトデキストリンの  $\alpha$ -及び  $\beta$ -グリコシド炭素結合に対応する 98.6, 99.9, 及び 102.8 ppm で信号が記録された。分析は、DE10 グリコシドの分子量に対して予期される 2.15% に対して 2.62% の化合物の有機塩素含量を示した。

### 实施例 6

この例は、5のDEを持つと従来云われてい

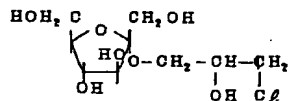
して、1.77%)は、このデータを確認する。

同様のグリコシドを、上述の Anheuser Busch のデキストリン<sup>と</sup>の<sup>比</sup>べて高純度に分析したマルトデキストリン (DE5) を用いて調製した。

### 実施例 7 及び 8

各々マルトースとフルクトースを用いた実施例 7 及び 8 の 3-クロル-2-ヒドロキシプロピルグリコシド生成物の調製のために用いた手順は、反応時間を 6 時間に短かくした他は、実施例 1 のそれと本質的に同じであつた。

下記のフルクトグリコシドは、フルクトース分子の $\text{C}_2$ 炭素にケタール結合を持つグリコシド反応剤の例を示す。



### 实施例 9

この例は、コーンスターチを実施例 1 からの 3-クロル-2-ヒドロキシプロピルグルコグリコシドと反応させて、合成のホモポリサッカ

る20のグルコース単位を含むマルトデキストリンの3-クロル-2-ヒドロキシプロピルグリコシドの調製を例示する。

実施例 1 の手順を、5 の DE を持つマルトデキストリン (Anheuser Busch 社より) を用いて繰した。但し、減圧蒸留段階は省略された。

3-クロロ-1,2-プロパンジオール中での60℃でのより高い分子量のマルトデキストリンの溶解度が低いので、温度は80℃に上げられた。分散してから混合物を60℃に冷却し、5時間反応させた。合計反応時間は6時間であつた。

$C^{13}$  NMR 分析は、還元性炭素原子の存在を示さなかつた。マルトデキストリンポリマー鎖のクロルメチル炭素シグナル及びローグリコシド(1,4)炭素(各々、46.6及び100.7 ppmで)を積分すると、1:20の予期される比の代りに1:15の比を示した。このことは、備かの減成により生じたいく分低分子量のクロルヒドリリングリコシドの存在を示す。サンプルの有機塩素分析(分子量に基づき予想値1.02%に対

ライドを調製することを示す。

100部のコーンスターチと7部の3-クロ  
ル-2-ヒドロキシプロピルグルコグリコシド  
(乾燥基準)を、1.6部の水酸化ナトリウムと  
20部の硫酸ナトリウムと150部の水の溶液  
に加えた。混合物を40℃で16時間攪拌した。  
次にpHを、9.3%塩酸水溶液の添加により12.0  
から5.5に下げた。澱粉誘導体を戸過して回収  
し、酸性の水(pH 5.5)で3回洗い、風乾した。

誘導体化澱粉生成物又はその未誘導体化ベースの7.7% (乾燥基準) を含む水性スラリーを比較のために、沸騰水浴中で20分間煮た。糊化した物を検査の前に、室温に一夜置いた。コーンベースの物はしつかりしたゲルを作つた。一方、誘導体化澱粉の物はゲルを形成せず、安定化されていた。糊化温度データを表1に示す。

### 实施例 10

この例は、ワキシイメイズ澱粉を実施例1からのグルコグリコシドと反応させて合成ホモポリサツカライドを作ることを例示する。

表 1

澱粉ベース	グルコグリコシド%*	糊化温度℃
コーン	0	71
コーン	7.0	66
コーン	14.0	64.5
ワキシイメイズ	0	69
"	8.5	66
"	17.0	64
タビオカ	0	65
"	6.5	62
"	13.0	59.5
ポテト	0	62
"	6.5	59
"	13.0	55

\* 乾燥重量基準

## 実施例 12

コーンスターチを、実施例 9 の反応手順を用いて実施例 5 のマルトデキストリン-10 グリコシドの 30 部（そのまま）と反応させた。

澱粉誘導体は 65℃ の糊化温度を持ち、未糊化ベース澱粉のそれは 69℃ であった。

## 実施例 13

この例は、カチオン性コーンスターチを実施例 1 のグリコグリコシドと反応させて合成ホモポリサツカライドを作ること例示する。

カチオン性澱粉エーテル誘導体は、2-ジエチルアミノエチルクロライド塩酸塩の 50% 水溶液の 6.3 部と 2.0 部の水酸化カルシウムの合計を 100 部のコーンスターチと 125 部の水のスラリーに加えて作った。混合物を 40℃ で 6 時間攪拌し、pH を 9.3% 塩酸水溶液で 3.0 に下げた。それをろ過で回収し、水で三度洗い、風乾し、そして実施例 8 と同様に 7.5% グルコグリコシドで処理した。

カチオン性澱粉の糊化温度は 64.5℃ であった。グリコシド反応剤での処理後に生成物は 63℃ の糊化温度を持つた。

## 実施例 14

この例は、架橋ワキシイメイズ澱粉を実施例

1 のグルコグリコシドと反応させて合成ホモポリサツカライドを作ること例示する。

架橋澱粉は、100 部のワキシイメイズを 0.8 部の水酸化ナトリウム及び 150 部の水の溶液に密閉できる容器中で加えて作った。澱粉スラリーに 0.025 部のエピクロルヒドリンを加えた後すばやく容器を閉じた。混合物を 40℃ で 16 時間攪拌し、冷却し、次に 9.3% 塩酸水溶液で pH を 5 に下げた。それをろ過で回収し、水で洗い、乾燥し、実施例 8 と同様に 7.5% グルコグリコシドで処理した。

架橋澱粉の糊化温度は 69℃ であった。グリコシド反応剤での処理後に澱粉生成物は 66.5℃ の糊化温度を持つた。

## 実施例 15

この例は、グアーガムを実施例 1 からの 3-クロル-2-ヒドロキシプロピルグルコグリコシドと反応させて合成ヘテロポリサツカライドを作ること例示する。60g のイソプロパノール及び 17.5% の水酸化ナトリウム水溶液

18.2gの合計を、機械的攪拌装置及び凝縮器を備える250cc底フラスコに入れた。攪拌しながら50gの未精製グアーガム、次に10gのグリコシド(乾燥基準で8.0g)を加えた。反応混合物を60℃で6時間攪拌し、室温に冷却し、次にクエン酸で中和(pH 6.5)した。この新規なグアーガム誘導体を濾過して回収し、70%エタノール水溶液で三回及びエタノールで一回洗い、次に風乾した。

グアー上でのグルコースグリコシド誘導体化の存在を定性的に分析するために、誘導体の一部を塩酸で加水分解して、グアーの大部分をマンノース及びガラクトースのそのモノサツカライド単位へと分解した。加水分解したサンプルを更にロートリメチルシリル-イミダゾールで誘導体化し、SP2100カラムを用いてガスクロマトグラフィ/マススペクトロメトリーで分析した。サンプルは40cc/分の流速で185℃で評価された。グリコシド誘導体化からの $\alpha$ -及び $\beta$ -グルコースの両者のシグナルがグア

ーからのガラクトース及びマンノースシグナルと共に同定された。

#### 実施例16

この例は、グアーガムを実施例5のマルトデキストリン-10グリコシドと反応させて合成ヘテロポリサツカライドを作ることを例示する。

50gのイソプロパノール及び水酸化ナトリウムの16%水溶液の11.6gを含む実施例15記載の装置に、未精製のグアーガム30gを加えた。次にマルトデキストリン-グリコシド(そのままで10g)を加えた。反応混合物を60℃に16時間保った。混合物を冷却し、次にクエン酸でpH 6.5に調節し、濾過し、エタノールで洗った。

グアー誘導体の1%固体水性分散物を透析した。分散している誘導体を次に $\beta$ -アミロース(ポリグルコースを<sup>40</sup>シツカライドマルトース単位に分解するために特異的な酵素)で処理して、グア分子上のマルトデキストリン側鎖を分

解し、ガラクトマンナン構造はそのまま残した。分散物を再び透析した。透析物をロートリメチルシリル-イミダゾールで処理し、上述したようにガスクロマトグラフィで分析した。マルトースならびに少量の $\alpha$ -及び $\beta$ -グルコースのシグナルが同定され、これらは総てグリコシド誘導体化に帰されうる。

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史